

SILICA DISPERSION AND ITS PRODUCTION

D1

Patent number: JP9142827
Publication date: 1997-06-03
Inventor: KATO HIROSHI; ISHIZU KENICHI; KONO HIROYUKI
Applicant: TOKUYAMA CORP
Classification:
- **International:** C01B33/14; B24B37/00; H01L21/304
- **European:**
Application number: JP19960242380 19960912
Priority number(s): JP19960242380 19960912; JP19950234377 19950912

Abstract of JP9142827

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silica dispersion excellent in storage stability and precipitation stability, narrow in particle size distribution and small in average particle diameter by subjecting a silica slurry comprising silica particles dispersed in a polar solvent to a counter-collision jet grinding treatment. **SOLUTION:** A silica slurry obtained by dispersing 1-50wt.% of wet type silica having an average particle diameter of 1-several 100 μ m in a polar solvent is fed into a counter-collision jet-grinding machine, treated under a treatment pressure of $\geq 500\text{kgf/cm}^2$ and a relative rate of $\geq 50\text{m/sec}$ once to several times to produce the silica dispersion having an average particle diameter of $\leq 100\text{nm}$ and a light scattering index of ≥ 2.2 in a silica concentration of 1.5wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-142827

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/14			C 0 1 B 33/14	
B 2 4 B 37/00			B 2 4 B 37/00	H
H 0 1 L 21/304	3 2 1		H 0 1 L 21/304	3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-242380

(22) 出願日 平成8年(1996)9月12日

(31) 優先権主張番号 特願平7-234377

(32) 優先日 平7(1995)9月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 加藤 寛

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 石津 賢一

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 河野 博之

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(54) 【発明の名称】 シリカ分散液及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種のシリカを原料に、研磨剤やコート剤の原料として有用な、安定性の高い新規のシリカ分散液及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径100nm未満の粉砕シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液であり、シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカスラリーを対向衝突させることによって平均粒子径100nm未満に粉砕することによって得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒子径100nm未満の粉碎シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液。

【請求項2】粉碎シリカが湿式シリカであり、シリカ粒子濃度が1.5重量%における光散乱指数(n)が2.2以上である請求項1記載のシリカ分散液。

【請求項3】シリカ粒子表面の少なくとも一部がシリカ以外の金属酸化物で被覆されてなる請求項1記載のシリカ分散液。

【請求項4】シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカスラリーを対向衝突させることによって平均粒子径100nm未満に粉碎することを特徴とするシリカ分散液の製造方法。

【請求項5】シリカスラリーのpHが8以上である請求項4記載のシリカ分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はシリカ分散液及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、各種のシリカを原料に、研磨剤やコート剤の原料として有用な、安定性の高い新規のシリカ分散液及びその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコンに代表される半導体ウェハーを研磨するときやIC製造工程中で絶縁層などを研磨するために、研磨剤としてシリカ分散液が使われている。

【0003】また、従来より、メガネレンズなどのプラスチック用ハードコート剤、インクジェット用の紙やOPP用コート剤、さらには、各種フィルムのアンチブロッキング剤、ガラス繊維等の接着助剤、エマルジョンやワックス等の安定剤としてもシリカ分散液が原料として使用されている。

【0004】このようなシリカ分散液としては、珪酸ソーダを原料としたコロイダルシリカが代表的であった。即ち、コロイダルシリカは、液相中で合成し、乾燥させずにそのまま生産されるため、極めて高い安定性を示すシリカ分散液であり、上記用途において有用である。

【0005】ところが、上記コロイダルシリカは、その製法上、生産性において改良の余地があり、より生産性良く得られ、且つ安定性の良いシリカ分散液の開発が望まれる。

【0006】上記要望に対して、生産性の面で、四塩化珪素を原料として酸水素炎中で燃焼させて作る乾式シリカ、珪酸ソーダを中和して作る沈澱法シリカやゲル法シリカといった、いわゆる湿式シリカ、あるいは、珪素のアルコキシドを原料としてアルカリ性もしくは酸性の含水有機溶媒中で加水分解して作るゾルーゲル法シリカが優れており、かかるシリカを使用したシリカ分散液が注目される。

【0007】特に、乾式シリカを使用した分散液はシリカの純度においてコロイダルシリカに対して有利であり、高純度であることが要求される半導体ウェハーの研磨剤やICの研磨剤に有用であると考えられる。

【0008】また、沈澱法で作る湿式シリカは非常に生産性の良いシリカであり、シリカ分散液の製造を工業的に有利に実施できるものと考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記乾式シリカ、湿式シリカ、或いはゾルーゲル法シリカは、凝集状態で得られるため、これを分散性良く溶媒に分散させることが困難で、通常の方法では平均粒子径が100nm未満のシリカ分散液を得た報告はない。

【0010】そのため、これらのシリカを使用して製造されるシリカ分散液は、一概に安定性が悪く、数日でシリカの沈降が起こるため、実用的ではない。特に、湿式シリカは、シリカ生成反応時に、溶液中で析出したシリカ粒子同士が強固に結合するため、安定したシリカ分散液を得ることが困難である。

【0011】上記乾式シリカの水分散液に関しては、特公平5-338号に表面シラノール基密度が1nm²当たり0.3個以上3個以下の乾式法で製造された無水ケイ酸を水系溶媒に分散させたことを特徴とする無水ケイ酸の水分散液組成物が開示されている。これには、表面シラノール基密度を上記範囲にしなければ、粒子が沈降したり、粘度が極端に高くなったり、ゲル化したりする問題が指摘されている。

【0012】従って、上記水分散液組成物では、該条件を満足させるため、シリカを分散前に乾燥させたり、シランカップリング剤等で表面処理しなければならならず、操作が煩雑になり、生産性が悪いという問題があった。

【0013】従って、本発明の目的は、上記の背景の中で、乾式シリカ、湿式シリカ、更にはゾルーゲル法シリカ等の合成シリカを用いて得られる保存安定性に優れたシリカ分散液及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、上記平均粒子径が大きい前記シリカ粒子を平均粒子径が100nm未満にまで粉碎したシリカ分散液が、長期間の保存においてゲル化しない、保存安定性、シリカ粒子の沈降が起こらない、沈降安定性（以下、これらを単に安定性ともいう）に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明は、平均粒子径100nm未満の粉碎シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液である。

【0016】尚、本発明において、シリカ分散液中の粉碎シリカの平均粒子径は、粒度分布計によって測定したものである。粒度分布計には各種の原理を利用したもの

が市販されているが、100nm未満の粒子を正確に測定するには装置を選ぶ必要がある。本発明において、上記平均粒子径は、遠心沈降式光透過法の粒度分布計（ブルックヘブン社製、BI-DCP）を用いて測定した重量平均粒子径である。また、高分解能の走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いることによって、上記粒度分布計の測定結果の妥当性を確認することができる。

【0017】本発明において、シリカ分散液を構成する粉碎シリカ粒子としては、公知の方法により得られる乾式シリカ、湿式シリカ及びゾル-ゲル法シリカ等の粉碎物が特に制限なく使用される。尚、ここで言う粉碎とは、強固な凝集粒子よりなるシリカ粒子を砕くという意味だけではなく、緩やかな凝集粒子よりなるシリカ粒子の凝集をほぐす意味での解砕や分散をも意味する。

【0018】上記乾式シリカは、一般に、四塩化珪素を酸素系炎中で燃焼させて得られる。一般的には、フュームドシリカとも称されている。乾式シリカは製造条件を変えることにより、比表面積がおおよそ50~500m²/gの範囲のシリカが得られる。比表面積より計算されるシリカの一次粒子径は、おおよそ5~50nmの範囲であるが、通常は1μm以上の凝集体として存在している。

【0019】また、湿式シリカとしては、珪酸ソーダを珪酸で中和することによって溶液中でシリカを析出させる沈澱法シリカが代表的である。一般的には、ホワイトカーボンとも称されている。また、同様に珪酸ソーダを酸で中和することによって作るゲル法シリカも湿式シリカの一種であり、本発明の原料として用いることができる。湿式シリカも製造条件を変えることにより各種のシリカが得られており、比表面積がおおよそ50~1000m²/gの範囲のものが得られている。湿式シリカは、その製造方法より、一次粒子径がおおよそ3~50nmの微細粒子が合成途中で凝集した凝集粒子であると考えられている。これらの湿式シリカは、通常、中和反応後に濾過や洗浄を行い、乾燥後、必要により粉碎して粉末として得られる。一般的に、入手可能な湿式シリカ粒子の平均粒子径は1~数100μmである。

【0020】更に、ゾル-ゲル法シリカは、テトラメトキシシランやテトラエトキシシランなどの珪素のアルコキシドを酸性あるいはアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって作るものである。珪素のアルコキシドは高価であるが、原料が蒸留によって高純度化できるため極めて高純度のシリカが得られるという特徴がある。加水分解を酸性もしくはアルカリ性の濃厚溶液で行うと、バルク状のシリカが得られ、それを粉碎することによって、1~数100μmの不定形のシリカ粒子が得られる。

【0021】上記のゾル-ゲル法シリカとしては、シリカーチタニア、シリカーアルミナ、シリカージルコニアなどのいわゆるシリカ系複合酸化物も本発明のシリカ分

散液の原料シリカスラリーとして使用できる。これらは、珪素のアルコキシドとチタニウム、アルミニウム、ジルコニウムなどの金属アルコキシドを共加水分解することによって得られる。これらのシリカ系複合酸化物は、用いる珪素以外の金属酸化物の化学的及び物理的性質によって通常のシリカにはない有用な特性を発現できる。例えば、金属酸化物の含有量を変えることによってシリカ系複合酸化物の屈折率を調節することができる。

【0022】上記いずれのシリカも、これを100nm未満にまで粉碎された粉碎シリカ粒子としてシリカ分散液中に存在させた例は従来から無く、このような1μm程度のシリカ粒子を極性溶媒に分散したシリカ分散液は、安定性が極めて悪いという問題があった。

【0023】本発明にあつては、該シリカを原料にして平均粒子径100nm未満に粉碎することにより、従来になく安定性の高いシリカ分散液を得ることに成功したのである。

【0024】かかる本発明のシリカ分散液は、平均粒子径が100nm未満であれば、安定性において高い効果を発揮するが、特に、該平均粒子径が80nm以下であることが好ましい。

【0025】上記シリカを分散したシリカ分散液のうち、乾式シリカを原料にしたシリカ分散液は、原料が高純度であるため高純度が要求されるシリコンウェハー用研磨剤、IC用研磨剤等の各種の研磨剤等として有用である。

【0026】また、前記複合酸化物よりなるシリカ分散液は、透明性が要求されるプラスチック用のハードコート剤あるいはインクジェット用のOHP用コート剤などの原料、化学的性質を利用して各種の超微粒子触媒としても有用である。

【0027】本発明において、シリカ分散液を構成する極性溶媒としては、シリカが分散し易い極性溶媒であれば特に制限はない。かかる極性溶媒としては、水が代表的である。水以外にもメタノールやエタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エーテル類、ケトン類などの極性溶媒が利用できるが、水と上記極性溶媒との混合溶媒であっても良い。なお、シリカ粒子の安定性や分散性を向上させるために界面活性剤や極性溶媒等を少量添加しても良い。

【0028】本発明のシリカ分散液中の粉碎シリカの濃度には特に制限はない。実用上特に問題のない範囲が好適に採用されるが、一般的には1~50重量%、特に、5~30重量%の範囲が好適である。

【0029】ところで、珪酸ソーダを原料としたコロイダルシリカやゾル-ゲル法によって作られたコロイダルシリカでは、平均粒子径が100nm未満のものは既に知られているが、これらは一つ一つのシリカ粒子が独立したほぼ球状の均一な形状を有していることが特徴である。これに対して、本発明のシリカ分散液は、微粒子が

凝集した各種シリカを粉碎したものであるため、該分散液中のシリカ粒子は多少いびつな凹凸のある不均一な形状が特徴である。このような特徴ある粒子形状を活かすことによって、コロイダルシリカとは異なる用途や効果も期待できる。

【0030】例えば、研磨材としての用途においては、研磨性において研磨速度の向上等を図ることができ有利である。

【0031】上記シリカ分散液中のシリカが粉碎シリカであることは、高分解能の走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて粒子形状を観察することによって確認できる。

【0032】本発明のシリカ分散液の他の性状は特に制限されないが、シリカ分散液のpHは、3～11の範囲が一般的である。

【0033】本発明のシリカ分散液のうち、湿式シリカを原料に用いたシリカ分散液は、従来各種の用途に用いられているコロイダルシリカよりなるシリカ分散液の代替として極めて有用である。その理由はコロイダルシリカがケイ酸ソーダという極めて安価な原料を用いているにもかかわらず、製造工程が複雑なために製造コストがかかり過ぎるのに対して、ケイ酸ソーダを酸で中和して製造される湿式シリカは極めて安価である点にある。しかし、粒子径が1～数100 μ mと大きく、従来より公知のシリカ分散液においては、コロイダルシリカのように安定なシリカ分散液としては使用できなかった。

【0034】本発明者らは、湿式シリカの平均粒子径を100nm未満にまで粉碎することによって、コロイダルシリカと同様な安定したシリカ分散液が得られることを見出したが、さらに該分散液が特定の条件を満たすことによって、より安定な粉碎湿式シリカ粒子のシリカ分散液を得ることができた。

【0035】即ち、本発明は、平均粒子径100nm未満の湿式シリカの粉碎シリカ粒子を極性溶媒に分散してなり、該シリカ粒子濃度が1.5重量%における光散乱指数(n)が2.2以上であることを特徴とするシリカ分散液(以下、湿式シリカ分散液と略記する)をも提供する。

【0036】ここで、光散乱指数は、Journal of Ceramic Society of Japan 101 [6] 707-712 (1993)に記載の方法に準じて求めた値である。

【0037】即ち、市販の分光光度計を用いて、光の波長(λ)が460～700nmの範囲において湿式シリカ分散液のスペクトルを測定することにより τ を求め、 $\log(\lambda)$ と $\log(\tau)$ をプロットし、下記式

(1)を用いて直線の傾き(-n)を最小二乗法で求める。ここで、 τ の測定点数は最低でも6点以上、好ましくは20点以上と多い方が精度が良くなるので好ましい。

$$【0038】\tau = \alpha \lambda^{-n} \quad (1)$$

(ここで、 τ は吸光度、 α は定数、 λ は光の波長、nは光散乱指数をそれぞれ示す。)

上記測定条件を具体的に示せば、まず、光路長10mmのセルを用い、参照セルと試料セルにそれぞれイオン交換水を満たし、460～700nmの波長範囲にわたってゼロ点校正を行う。次に、湿式シリカ分散液の濃度が1.5重量%になるように湿式シリカ分散液をイオン交換水で希釈し、試料セルに該希釈液を入れて波長(λ)460～700nmの範囲の吸光度(τ)を測定する。

【0039】吸光度を正確に測定するためには、測定機器の感度等を勘案すると、吸光度の範囲としては0.01～3の範囲が好ましい。湿式シリカ分散液の濃度が低すぎたり、または高すぎたりすると吸光度としての十分な感度が得られない場合がある。そのため、本発明では、吸光度を測定するときのセルの光路長を通常良く使われている10mmとし、湿式シリカ分散液の濃度を1.5重量%と定義した。

【0040】本発明において、湿式シリカを原料にしたシリカ分散液は、上記光散乱指数(n)を、2.2以上、好ましくは2.5以上、さらに好ましくは3.0以上にすることにより、沈降成分をほとんど含まない安定性に優れたシリカ分散液となる。

【0041】即ち、原料に用いる湿式シリカの種類にもよるが、光散乱指数が2.2未満では、長期間放置しておくで沈殿を生じることがあるためシリカ分散液としては使用し難い場合がある。

【0042】本発明におけるシリカ分散液は塩基性塩化アルミニウム等を使用してカチオン変性を行うことができる。ここで、カチオン変性とは、シリカ粒子表面の少なくとも一部をシリカ以外の金属酸化物を用いて被覆することであり、この方法としては、例えば特公昭47-26959に示された方法を使用することができる。このような処理を、本発明で使用するシリカ原料またはシリカ分散液に施すことにより、粒子表面を正に帯電させたシリカ分散液を調製することが可能である。上記処理は、酸性領域で行われるが、本発明のシリカ分散液はpHの変化する酸性溶液中でも安定な特性を示し、得られるシリカ分散液も安定性を持続する。

【0043】本発明のシリカ分散液の製造方法は特に制限されないが、下記の方法が推奨される。

【0044】即ち、シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカスラリーを対向衝突させることによって平均粒子径100nm未満に粉碎することによってシリカ分散液を製造することができる。

【0045】シリカスラリーとしては前述した各種のシリカが利用できる。また、該シリカスラリーにおける粒子径は、平均粒子径100nm未満にまで粉碎可能なものであれば特に制限されず、一般に、0.2～100 μ mの範囲のものが好適に使用される。

【0046】なお、前述した湿式シリカにおいては、中和反応後に濾過や洗浄を行った後の乾燥工程を施さないケーキを原料のシリカスラリーとして使用することもでき、より微細なシリカ分散液を得る方法として有効である。また、ゾルゲル法シリカにおいても、乾燥工程を施さないバルク状のシリカを粗粉碎したものを原料のシリカスラリーとして使用することもでき、より微細なシリカ分散液を得る方法として有効である。

【0047】本発明において、シリカスラリーの対向衝突は、シリカを平均粒子径100nm未満の大きさに粉碎させる条件が特に制限なく採用される。かかる条件を満足する装置としては、一般に、対向衝突ジェット粉碎機と呼ばれている市販の装置が好適に使用できる。

【0048】対向衝突ジェット粉碎機とは、基本的には、シリカスラリーを加圧することによって出口側に導き、該スラリーを2つの流路に分岐し、さらに流路を狭めることによって流速を加速し、対向衝突させることによって該スラリー中のシリカ凝集体を粉碎する装置である。

【0049】このような対向衝突ジェット粉碎機を使用した粉碎条件は、機種によって各種の装置定数や効率が異なるため、あるいは用いるシリカスラリーの種類によって粉碎の効率が異なるため、一概にその処理条件を定めることはできない。

【0050】一般には、粉碎効率は処理圧力に依存するため、処理圧力が高いほど粉碎効率も高くなる。例えば、処理圧力は500kgf/cm²以上、好ましくは800kgf/cm²以上、さらに好ましくは1200kgf/cm²以上の場合、粉碎効率の高い処理が可能である。また、対向衝突する際のシリカスラリーの衝突速度は、相対速度として50m/秒以上、好ましくは100m/秒以上、さらに好ましくは150m/秒以上であることが望ましい。

【0051】なお、対向衝突ジェット粉碎機でシリカスラリーを処理する回数は、1～数十回の範囲から選ぶことができる。

【0052】上記のようにシリカスラリーを加速したり衝突させたりする部分を構成する材料としては、材料の摩耗を抑えるためにダイヤモンドが好適に採用される。このような装置の代表例を具体的に例示すると、ナノマイザー（株）製の商品名：ナノマイザー、マイクロフルイディクス製の商品名：マイクロフルイダイザー、及びスギノマシン製のアルティマイザーなどを挙げることができる。上記で例示した装置はいずれも流通式であるため、出口側で取り出されたシリカ分散液は一応に粉碎、解砕または分散等の処理を受けたことになるため均一性が高い点で、超音波分散やホモジナイザー等のバッチ式とは異なり優れている。

【0053】また、粉碎、解砕または分散処理が高効率で行われること、不純物の混入が極めて少ないこと、大

量処理にも適応可能なことなど、工業的に利用するのに適している。

【0054】本発明において、シリカスラリーの濃度は、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下が好ましい。50重量%を超えると、スラリーの流動性が極端に悪くなるため処理が困難になる傾向がある。なお、粉碎後の平均粒子径が小さくなればなるほど、あるいはシリカスラリーの濃度が高くなればなるほどシリカスラリーの流動性が低下するため処理が困難になる。そのような場合には、まずスラリー濃度の低い原料スラリーを本発明の方法で処理し粘度を下げた後に、徐々にシリカを添加してスラリー濃度を上げて再び本発明の方法を適用するという方法が採用できる。

【0055】本発明においては、上記方法において、さらに、シリカスラリーを対向衝突させる際のシリカスラリーのpHを8以上、さらに好ましくはpHを9以上とすることによってさらに保存安定性の優れたシリカ分散液が得られることを見出した。

【0056】即ち、従来の分散方法ではシリカスラリーのpHを8以上にして分散させても、必ずしも長期的に安定なシリカ分散液は得られなかった。それに対して、本発明の方法を採用した場合では、シリカスラリーのpHを8以上としたシリカ分散液は、長時間放置しても、あるいはさらにアルカリを添加しても再凝集する現象は見られなかった。

【0057】アルカリの種類は公知のものが何等制限なく使用できる。例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドライドなどを挙げることができる。

【0058】アルカリの添加量は用いるシリカの種類によって異なるため一概には定義できない。通常はpHメーターでpHを確認しながら少量ずつアルカリを添加すれば良い。但し、原料シリカの一次粒子径が35nm以下で、スラリー濃度が10重量%以上のシリカスラリーでは、アルカリを添加するとゲル化してpHを測定できない場合がある。そのような場合には、シリカスラリーを対向衝突させることによって該スラリーの粘度を下げた後にpHを測定すれば良い。

【0059】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の平均粒子径100nm未満の粉碎シリカ粒子を分散してなるシリカ分散液は、長期間放置してもゲル化やシリカ粒子の沈降が起こらず、保存安定性、沈降安定性に優れたものである。

【0060】また、本発明の製造方法によれば、平均凝集粒子径が0.2μm以上の各種のシリカを原料にして安定なシリカ分散液を効率よく製造することができる。

【0061】そのため、本発明によれば、各種の研磨剤

やコート剤用等の原料として好適なシリカ分散液を経済的に且つ効率よく提供することができる。

【0062】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0063】以下の方法によって、原料のシリカ及び処理したシリカ分散液を分析した。

【0064】（比表面積）BET式の比表面積計（島津製作所製、フローソーブII）を用いて測定した。

【0065】（平均粒子径）平均粒子径は、遠心沈降式光透過法の粒度分布計（ブルックヘブン社製、BI-DCP）を用いて重量平均粒子径を測定した。また、高分解能の走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-6400F）を用いて、処理したシリカ分散液中のシリカ粒子の形状と上記粒度分布計の値の妥当性を確認した。

【0066】（保存安定性及び沈降安定性）保存安定性は、処理したシリカ分散液がゲル化して流動性がなくなるまでの日数を調べた。

【0067】また、沈降安定性は、1ヶ月間静置後に生じた沈降成分を計量し、初期のシリカ分に対する重量%で示した。

【0068】（pHの測定）処理したシリカ分散液のpHをpHメーター（堀場製作所製、M-13）を用いて測定した。

【0069】（粘度の測定）シリカ分散液の粘度はB型粘度計（トキメック製、BL型）を用いて、20℃で測定した。

【0070】（表面シラノール基密度の測定）シリカを120℃で3時間真空乾燥後、脱水したジオキサン30mlに対して該シリカ1g加えて良く分散させた。次に、25mlのガラス製三角フラスコに0.3gのLiAlH₄と脱水したジオキサン10mlを加えて攪拌し、さらに上記シリカ分散液1mlを加えて、シリカの表面シラノール基とLiAlH₄とを反応させた。反応によって生成した水素をガスクロマトグラフィーを用いて定量した。表面シラノール基1個に対して水素分子1個が発生すると仮定し、別途求めておいた比表面積値を用いて、表面シラノール基密度（単位：個/nm²）を計算した。

【0071】（nの測定）シリカ分散液のスペクトルは、分光光度計（日本分光製、Ubest-35型）を用いて測定した。まず、光路長10mmのセルを用い、参照セルと試料セルにそれぞれイオン交換水を満たし、全波長範囲にわたってゼロ点校正を行った。次に、シリカ分散液の濃度が1.5重量%になるようにシリカ分散液をイオン交換水で希釈し、試料セルに該希釈液を入れて波長（λ）460～700nmの範囲の吸光度（τ）を1nm毎に241個測定した。log（λ）とlog（τ）をプロットし、前述した式（1）を用いて直線の

傾き（-n）を最小二乗法で求めた。このときのnを光散乱指数とした。

【0072】実施例1

5リットルのポリ容器に乾式シリカ（トクヤマ製；レオロシールQS-10、比表面積：138m²/g）360gとイオン交換水2640gを入れて、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力700kgf/cm²、衝突相対速度105m/秒で3回処理した。なお、3回の合計処理時間は45分であった。分析の結果を表1に示す。

【0073】スラリー濃度は12重量%、粘度は15.8cP、平均粒子径は78nmで、40～90nmの範囲の粒度分布の狭い多少透明感のある乳白色の均質なシリカ分散液であった。また、ゲル化が起こるまでの日数は13日であったが、よく振り混ぜることによって流動性が回復するような軽いゲル化状態であった。

【0074】なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前後における一次粒子の形状の変化は特に観察されなかった。

【0075】実施例2、3

処理圧力を1000kgf/cm²、衝突相対速度140m/秒及び1300kgf/cm²、衝突相対速度165m/秒とした以外は実施例1と同様にシリカスラリーをそれぞれ処理し、できたシリカ分散液を分析した。結果を表1に示す。

【0076】比較例1

粉碎機にホモジナイザー（イカ製ウルトラタックス、T-25）を用いた以外は実施例1と同様にシリカスラリーを処理した。なお、処理したスラリーの量は実施例4の1/2の量で、処理時間は1時間とした。結果を表1に示すが、この方法では平均粒子径が実施例1～3と比較して大きく、しかも粒度分布は50～800nmと広いものであった。そのため保存安定性の評価も3日と悪かった。

【0077】以上の結果からわかるように、本発明の方法は、従来法に比べて、粒度分布が狭く平均粒子径が小さい乾式シリカ分散液を高効率で製造できることがわかった。

【0078】実施例4

乾式シリカとして、トクヤマ製；レオロシールQS-102（比表面積：205m²/g）を用い、処理圧力を1300kgf/cm²、衝突相対速度165m/秒とした以外は実施例1と同様にシリカ分散液を製造した。分析の結果を表1に示す。

【0079】上記シリカ分散液は、スラリー濃度が12重量%、粘度が23.5cP、平均粒子径が44nmで20～60nmの範囲の比較的シャープな粒度分布を持った、やや青みがかった透明感のある均質なシリカ分散

液であった。また、ゲル化が起こるまでの日数は15日であったが、よく振り混ぜることによって流動性が回復するような軽いゲル化状態であった。

【0080】ところで、このとき用いたシリカの表面シラノール基密度を測定したところ、4.3個/nm²であった。特公平5-338では表面シラノール基密度が1nm²当たり0.3個以上3個以下でないと、粒子が沈降したり、粘度が極端に高くなったり、ゲル化したりする問題があると述べているが、シリカスラリーを対向衝突させることによって粉碎する本発明の方法では、表面シラノール基密度が上記範囲外であっても粘度が低く、均質なシリカ分散液が得られることがわかった。

【0081】なお、上記シリカと同じグレードの乾式シリカで、製造直後のものや数カ月間保存したシリカなどを用い、表面シラノール基密度が1~3個/nm²の範囲のものについて上記と同様にシリカ分散液を製造したが、結果は上記とほぼ同じであった。

【0082】実施例5
5リットルのポリ容器にイオン交換水2615gと1Nの水酸化カリウム水溶液25gを計り取り、混合した。次に、乾式シリカ（トクヤマ製；レオロシールQS-10、比表面積：138m²/g）360gを上記アルカリ水溶液に投入し、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力700kgf/cm²、衝突相対速度105m/秒で3回処理し、できたシリカ分散液を分析した。このときのスラリー濃度は12重量%、粘度は13.2cPの乳白色の均質なシリカ分散液であった。分析の結果を表1に示す。

【0083】実施例6、7
処理圧力を1000kgf/cm²、衝突相対速度140m/秒及び1300kgf/cm²、衝突相対速度165m/秒とした以外は実施例5と同様にシリカスラリーを処理し、分析をおこなった。結果を表1に示す。

【0084】以上のように、シリカスラリーのpHを8以上とすることによって平均粒子径はより小さくなり、しかも保存安定性が大幅に向上することがわかった。

【0085】比較例2
粉碎機にホモジナイザー（イカ製ウルトラタックス、T-25）を用いた以外は実施例5と同様にシリカスラリーを処理した。なお、処理したスラリーの量は実施例5の1/2の量で、処理時間は1時間とした。結果を表1に示すが、この方法では平均粒子径が実施例5~7と比較して大きく、しかも保存安定性も悪かった。

【0086】比較例3
粉碎機に超音波洗浄機（出力200W）を用いた以外は実施例5と同様にシリカスラリーを処理した。なお、処理したスラリーの量は実施例5の1/10の量で、処理時間は1時間とした。結果を表1に示すが、この方法で

は平均粒子径が実施例5~7と比較して大きく、しかも保存安定性も悪かった。

【0087】

【表1】

表1

	比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (nm)	貯蔵安定性 (日)	pH
実施例1	138	78	13	4.5
実施例2	138	69	16	4.6
実施例3	138	53	17	4.5
比較例1	138	212	3	4.9
実施例4	205	44	15	3.9
実施例5	138	64	30以上	8.3
実施例6	138	49	30以上	8.3
実施例7	138	42	30以上	8.3
比較例2	138	154	8	8.5
比較例3	138	310	5	8.8

尚、沈降安定性に関しては、実施例1~7及び比較例1~3においてはいずれも0wt%で問題なかった。

【0088】実施例8~10

比表面積の異なる乾式シリカを用いた以外は実施例5と同様にシリカスラリーを処理し、分析した。なお、1N-水酸化カリウム水溶液の量は実施例8では16g、実施例9では35g、実施例10では65gと変えたが、スラリー濃度は12重量%で一定にした。結果を表2に示す。

【0089】実施例11~12

1N-水酸化カリウム水溶液の量を88gと220gとした以外は実施例10と同様にシリカスラリーを処理し、分析した。結果を表2に示す。

【0090】以上のように、アルカリの添加量を増して、pHをより高くした方が平均粒子径が小さくなることがわかった。

【0091】実施例13

5リットルのポリ容器に湿式シリカ（トクヤマ製；ファインシールF80、比表面積：280m²/g、平均粒子径1.8μmの凝集粒子）360gとイオン交換水2580g及び1N-水酸化カリウム水溶液60gを入れて、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力1300kgf/cm²、衝突相対速度165m/秒で3回処理し、分析を行った。結果を表2に示す。

【0092】以上のように、平均粒子径が1.8μmの湿式シリカからなるシリカスラリーを用いて、平均粒子径38nmのコロイダル領域の安定なシリカ分散液を得ることができた。

【0093】なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前のシリカは1～2 μ mの範囲の凝集粒子であったものが、処理後においてはそのような粗大粒子は見あらず、10～50nmの範囲の微細な粒子であった。なお、該粒子の形状は、市販のコロイダルシリカのように球状ではなく、多少いびつな凹凸のある不均一な形状であった。

【0094】比較例4

粉碎機にホモジナイザー（イカ製ウルトラタックス、T-25）を用いた以外は実施例13と同様にシリカスラリーを処理した。なお、処理したスラリーの量は実施例13の1/2の量で、処理時間は1時間とした。結果を表2に示すが、この方法では平均粒子径が実施例13と比較して大きく、しかも保存安定性も悪かった。

【0095】なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、10nmから1 μ mまでの非常に分布の広いもので、粉碎処理の均一性が不十分であった。

【0096】実施例14

湿式シリカとしてトクヤマ製；トクシールU（比表面積；191m²/g、平均粒子径10 μ m）360gを用いた以外は実施例13と同様にシリカスラリーを処理し、分析した。結果を表2に示す。

【0097】以上のように、平均粒子径が10 μ mの湿式シリカからなるシリカスラリーを用いて、平均粒子径47nmのコロイダル領域の安定なシリカ分散液を得ることができた。

【0098】なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前のシリカは1～30 μ mの範囲の凝集粒子であったものが、処理後においてはそのような粗大粒子は見あらず、20～80nmの範囲の比較的粒度分布のシャープな微細な粒子であった。なお、該粒子の形状は、市販のコロイダルシリカのように球状ではなく、多少いびつな凹凸のある不均一な形状であった。

【0099】

【表2】

表2

	比表面積 (m ² /g)	平均粒子 (nm)	貯蔵性 (日)	pH
実施例8	87	57	30以上	8.6
実施例9	205	36	30以上	8.4
実施例10	380	21	30以上	8.5
実施例11	205	31	30以上	9.4
実施例12	205	28	30以上	10.4
実施例13	305	38	30以上	8.9
比較例4	305	390	3	9.4
実施例14	191	47	30以上	8.8

尚、沈降安定性に関しては、実施例8～14においてはいずれも0wt%で問題なかったが、比較例4においては60wt%と悪かった。

【0100】実施例15

市販の珪酸ソーダと純水を反応槽中にシリカ濃度が5%となるように投入した。反応槽の温度を、90℃に昇温した後、硫酸と珪酸ソーダとを反応槽中に一定の比率で添加していった。添加終了後、さらに反応槽中に硫酸を加えてpHを3にして反応を終了させた。生成したシリカに濾過と洗浄操作を繰り返し施し、得られた脱水ケーキを静置乾燥後、粉碎した。このようにして得られたシリカ粉末は、平均粒子径が9.5 μ m、比表面積が200m²/gであった。

【0101】5リットルのポリ容器にこのシリカ粉末360g、純水2580gを加え、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力1300kgf/cm²、衝突相対速度165m/秒で3回処理し、分析を行った。この結果を表3に示すが、平均粒子径が65nm、nが2.6であった。なお、該シリカ分散液のpHは6.4であった。該シリカ分散液は保存安定性も3カ月以上あり、さらに沈降安定性にも優れたていることがわかった。

【0102】なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前のシリカは1～30 μ mの範囲の凝集粒子であったものが、処理後においてはそのような粗大粒子は見あらず、40～80nmの範囲の比較的粒度分布のシャープな微細な粒子であった。該粒子の形状は、市販のコロイダルシリカのように球状ではなく、多少いびつな凹凸のある不均一な形状であった。

【0103】実施例16

シリカ反応液を洗浄した後に得られた脱水ケーキ（シリカ含有量17wt%）を、静置乾燥を行わずに使用した以外は実施例15と同様に処理を行った。結果を表3に示す。このように、シリカ原料として未乾燥の脱水ケーキを使用することにより、平均粒子径がより小さいシリカ分散液が得られた。

【0104】実施例17

処理圧力を 500 kg f/cm^2 、衝突相対速度 80 m/秒 とした以外は実施例16と同様の処理を行った。結果を表3に示す。

【0105】比較例5

粉碎機にホモジナイザーを使用した以外は、実施例16と同様にしてシリカ分散液を得た。結果を表3に示す。本発明の方法ではなく、ホモジナイザーを用いた従来法では平均粒子径は 100 nm 未満にはならず、そのために沈降安定性も悪かった。

【0106】実施例18

市販の珪酸ソーダと純水を反応槽中にシリカ濃度が 5% となるように投入した。反応槽の温度を 40°C として、 23 wt\% 硫酸を用いて中和反応（中和率 40% まで）を行った後、反応液の温度を 95°C とした。この反応液に中和率が 100% になるまで上記の硫酸を加えた。生成したシリカに濾過、洗浄操作を繰り返し、脱水ケーキ（シリカ含有量 15 wt\% ）を得た。この脱水ケーキを乾燥させたシリカの比表面積は $280\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0107】上記の脱水ケーキ 2000 g に、純水 500 g を加え、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力 1500 kg f/cm^2 、衝突相対速度 180 m/秒 で3回処理し、分析を行った。結果を表3に示す。

【0108】実施例19

処理圧力を 500 kg f/cm^2 、衝突相対速度 80 m/秒 とした以外は実施例18と同様の処理を行った。結果を表3に示す。

【0109】比較例6

粉碎装置として、ホモジナイザーを使用した以外は実施例18と同様にしてシリカ分散液を得た。結果を表3に示す。

【0110】比較例7

粉碎装置として、超音波ホモジナイザーを使用した以外は実施例18と同様にしてシリカ分散液を得た。結果を表3に示す。

【0111】実施例20

実施例19で得たシリカ分散液（シリカ濃度 12 重量\% ） 200 g と塩基性塩化アルミニウム溶液 50 g （アルミナとして 4.8 g を含む）とを混合し、 70°C で1時間加熱により熟成した。さらに、冷却後 NaOH を加え pH を 4.8 に調整した。この分散液は酸性水溶液中においても3カ月以上の保存安定性を示し、沈降安定性にも優れたシリカ分散液であった。

【0112】

【表3】

表3

	比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (nm)	n	焼成性 (wt\%)
実施例15	200	65	2.6	0
実施例16	200	60	2.8	0
実施例17	200	73	2.2	0.2
比較例5	200	220	1.4	30
実施例18	280	35	3.4	0
実施例19	280	40	2.6	0
比較例6	280	160	1.0	50
比較例7	280	120	2.1	15
実施例20	280	70	2.5	0

尚、保存安定性に関しては、実施例15～20においてはいずれも30日以上で良好であった。

【0113】実施例21

1リットルのテフロン製容器に $\text{Si}(\text{OMe})_4$ （コロコート製；メチルシリケート28） 304 g とイオン交換水 72 g とメタノール 64 g の混合溶液を加え、攪拌した。2時間後上記混合溶液が透明になってから 25 重量\% のアモニア水 0.068 g を加え、素早く攪拌し、蓋をした。しばらくすると溶液はゲル化したので、そのまま室温で3日間放置した。イオン交換水 200 g を加え、 1 mm のピンホールの開いた蓋に変えて、 80°C で24時間加熱して、ゾルゲル法によるバルク体シリカを合成した。上記シリカをボールミルで粉碎したところ平均粒子径 $12\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粉体が得られた。

【0114】次に、5リットルのポリ容器に上記シリカ粉体 100 g とイオン交換水 840 g と 1 N -水酸化カリウム水溶液 60 g を入れて、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力 1300 kg f/cm^2 、衝突相対速度 165 m/秒 で3回処理したところ、半透明のシリカ分散液が得られた。

【0115】該シリカ分散液の一部を 200°C で乾燥させて比表面積を測定したところ $724\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、シリカ分散液の pH は 8.6 、平均粒子径は 32 nm 、保存安定性は30日以上であった。また、沈降安定性に関しては、 0 wt\% であった。

【0116】以上のように、平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ のゾルゲル法シリカからなるシリカスラリーを用いて、平均粒子径 32 nm のコロイダル領域の安定なシリカ分散液を得ることができた。シリカの原料に用いた珪素のアルコキシドが高純度であるため、できたシリカ分散液も高純度であることが期待できる。

【0117】なお、上記の乾燥粉末の屈折率を液浸法で測定したところ 1.44 であった。

【0118】また、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前のシリカは $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の凝集粒子であったものが、処理後にお

いてはそのような粗大粒子は見あらず、10~80 nmの範囲の微細な不定形粒子であった。

【0119】実施例22

1リットルのテフロン製容器にSi(OMe)₄(コルコート製;メチルシリケート28)250gを計り取り、0.035重量%の塩酸水溶液17gとメタノール30gの溶液を加え室温で約10分間攪拌し、Si(OMe)₄の一部を予備加水分解した。続いて、上記溶液にTi(O-i-Pr)₄(日本曹達製、TPT(A-1))66.8gを加え攪拌したところ透明な均一溶液が得られた。次に、上記均一溶液を氷冷しながら、氷冷したイオン交換水120gと25重量%アンモニア水0.11gを加え素早く攪拌したところしばらく経つと溶液はゲル化したので、蓋をしてそのまま室温で3日間放置した。イオン交換水200gを加え、1mmのピンホールの開いた蓋に変えて、80℃で24時間加熱して、ゾルゲル法によるバルク体シリカ-チタニア複合酸化物を合成した。上記複合酸化物をボールミルで粉碎したところ平均粒子径7μmの複合酸化物粉体が得られた。

【0120】次に、5リットルのポリ容器に上記粉体100gとイオン交換水840gと1N-水酸化カリウム

水溶液60gを入れて、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。できたシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機(ナノマイザー製;ナノマイザー、LA-31)を用いて処理圧力1300kgf/cm²、衝突相対速度165m/秒で3回処理したところ、半透明のシリカ分散液が得られた。

【0121】該シリカ分散液の一部を200℃で乾燥させて比表面積を測定したところ843m²/gであった。また、シリカ分散液のpHは8.2、平均粒子径は17nm、保存安定性は30日以上であった。また、沈降安定性に関しては、0wt%であった。

【0122】なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前のシリカは1~30μmの範囲の凝集粒子であったものが、処理後においてはそのような粗大粒子は見あらず、5~40nmの範囲の微細な不定形粒子であった。

【0123】また、上記の乾燥粉末の屈折率を液浸法で測定したところ、1.52であった。シリカ系複合酸化物の原料の一部にチタニウムのアルコキサイドを使用したことによって、実施例21のシリカのみからなる粒子と比べて、屈折率の高いシリカスラリーが得られたことがわかった。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成14年6月4日(2002. 6. 4)

【公開番号】特開平9-142827

【公開日】平成9年6月3日(1997. 6. 3)

【年通号数】公開特許公報9-1429

【出願番号】特願平8-242380

【国際特許分類第7版】

C01B 33/14

B24B 37/00

H01L 21/304 321

【F I】

C01B 33/14

B24B 37/00 H

H01L 21/304 321 P

【手続補正書】

【提出日】平成14年3月14日(2002. 3. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒子径100nm未満の粉碎シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液。

【請求項2】粉碎シリカが湿式シリカであり、シリカ粒子濃度が1.5重量%における光散乱指数(n)が2.2以上である請求項1記載のシリカ分散液。

【請求項3】シリカ粒子表面の少なくとも一部がシリカ以外の金属酸化物で被覆されてなる請求項1記載のシリカ分散液。

【請求項4】シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカスラリーを対向衝突させることによって平均粒子径100nm未満に粉碎することを特徴とするシリカ分散液の製造方法。

【請求項5】シリカスラリーのpHが8以上である請求項4記載のシリカ分散液の製造方法。

【請求項6】シリカスラリーとして、ケイ酸ソーダを酸で中和する湿式シリカの製造において中和反応後に濾過や洗浄を行った後の乾燥工程を施さないケーキを使用する請求項4記載のシリカ分散液の製造方法。